

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-261415

(43)Date of publication of application : 29.09.1998

(51)Int.CI.

H01M 4/58
H01M 4/02
H01M 10/40

(21)Application number : 09-063471

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 17.03.1997

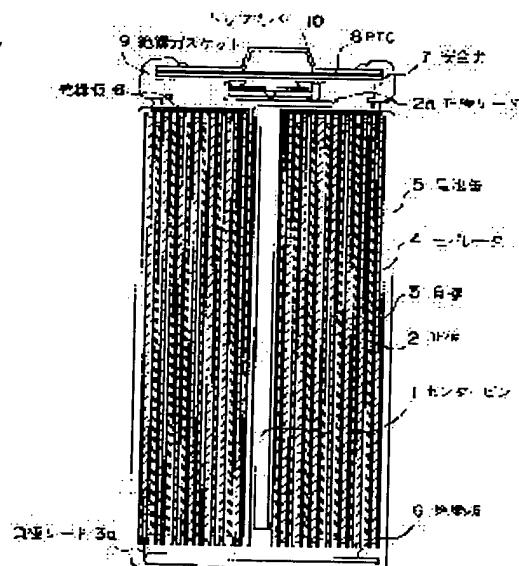
(72)Inventor : SUGANO NAOYUKI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery to realize battery capacity characteristics which are not obtained by the conventional preparation of lithium-manganese composite oxide.

SOLUTION: A positive electrode 2 selected from lithium-manganese composite oxide (LiMn₂O₄, Li_{1+z}Mn₂O₄, Li₂MnO₂ or the like) represented by the general formula Li_xMn_yO₄, and a negative electrode 3 using a material capable of being doped/undoped with lithium metal, lithium alloy and lithium are caught in a center pin 1 through a separator 4 to form an electrode element to be inserted into a battery can 5 through an insulating plate 6. A negative electrode lead 3a of the electrode element is deposited on the bottom of the battery can 5. With a positive electrode lead 2a deposited on a safety valve 7, a PTC(Positive Temperature Coefficiency) 8 and a top cover 10 are placed through an insulating gasket 9 made of polypropylene, and are bonded to the battery can 5.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

特開平10-261415

(43)公開日 平成10年(1998)9月29日

(51)Int.Cl.⁶H 01 M 4/58
4/02
10/40

識別記号

F I

H 01 M 4/58
4/02
10/40

C

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全7頁)

(21)出願番号

特願平9-63471

(22)出願日

平成9年(1997)3月17日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 菅野直之

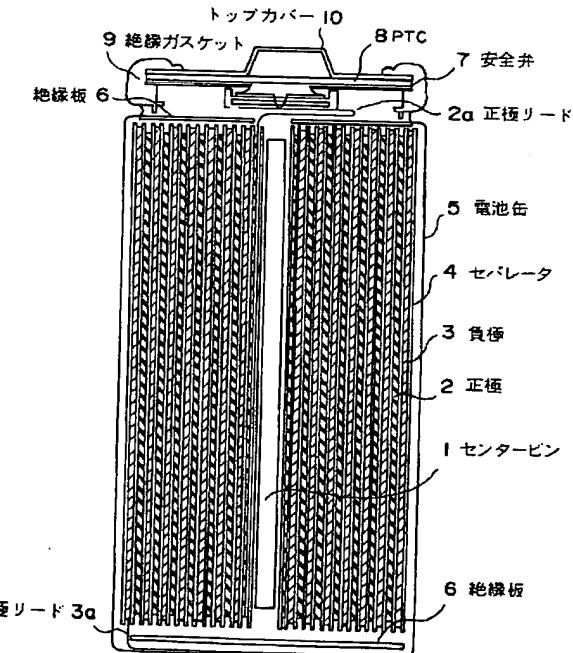
福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1番地
の1株式会社ソニー・エナジー・テック内

(54)【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57)【要約】

【課題】 従来のリチウムマンガン複合酸化物の製法では得られない電池容量特性を実現する非水電解液二次電池を提供する。

【解決手段】 センターピン1に、 $L_{i_x}MnO_y$ なる一般式で表されるリチウムマンガン複合酸化物($L_{i_x}Mn_{2-x}O_4$ 、 $L_{i+1/2}Mn_2O_4$ 、 $L_{i+2}MnO_3$ 等)より選択される正極2と、リチウム金属、リチウム合金、リチウムをドープ・脱ドープ可能な材料等を用いる負極3とを、セパレータ4を介して巻き込んで電極素子を形成し、その電極素子を電池缶5に絶縁板6を介して内挿する。電極素子の負極リード3aは電池缶5の缶底に溶着する。正極リード2aは安全弁7に溶着し、ポリプロピレン製の絶縁ガスケット9を介してPTC8、トップカバー10を載置して電池缶5に接合して構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極の活性物材料として一般式 $L_i x M_n O_y$ で示されるリチウムマンガン複合酸化物を用いる非水電解液二次電池において、

前記正極の活性物材料は、

前記正極の活性物材料の成形前のタップ密度が 1.7 g / cm³ 以上、 2.1 g / cm³ 以下の範囲を有するとともに、

前記正極の活性物材料合剤の成形後の密度が 2.6 g / cm³ 以上、 3.05 g / cm³ 以下の範囲を有する材料であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 前記正極の活性物材料は、

$L_i M_n O_4$ 、 $L_i_{1+z} M_n O_4$ および $L_i z M_n O_3$ のうち、少なくとも 1 種より選択されることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 前記正極の活性物材料は、

$L_i M_n O_4$ または $L_i z M_n O_3$ より選択されることをともに、

粉末X線回折測定法における回折ピーク強度比が回折面 (311) 対 (400) において 1.10 ないし 1.20 の範囲を有し、かつ熱重量分析における熱重量変化温度が 800°C 以下を有する材料であることを特徴とする請求項1に記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、いわゆるスピネル系リチウムマンガン酸化物を正極の活性物材料とする非水電解液二次電池の電池容量特性および充放電サイクル寿命特性の改善に関する。

【0002】 近年の電子技術の進歩により電子機器の高性能化が進み、電子機器に使用される電池の高エネルギー密度化の要求が高まっている。このような要望に沿う二次電池として非水電解液二次電池が期待され開発が進められている。従来から、非水電解液二次電池の負極としてリチウム金属やその合金を用いることが検討されてきたが、リチウム電極は充放電サイクル性能に問題を残しており、未だ実用には至っていない。このような状況において、最近、負極にリチウムがドープ・脱ドープ可能な炭素材料を用いる二次電池が実用されはじめている。かかるリチウムイオン二次電池の出現に伴って、二次電池を用いたビデオカメラや携帯電話機など大幅な小型・軽量化が図られるようになった。

【0003】 リチウムイオン二次電池に用いられている正極材は、 $L_i C_o O_2$ 、 $L_i N_i O_2$ が主として用いられる。周知のようにコバルトやニッケル化合物は世界的にも稀少な金属材料であり、価格も鉛やマンガン化合物などと比較して高価なものである。従って、このような材料を使用する二次電池は、他の電池と比較してコスト的に不利なことから、小型・軽量が要求される携帯用機器の用途に限定して採用されているのが実状である。

【0004】 一方、コバルトやニッケル化合物に代わる正極材として、特にリチウムマンガン複合酸化物の検討がなされている。これに係わる先駆として、例えば米国特許 4366215 号、 4980251 号、 5240794 号、および特開平8-17471号公報などを挙げることができる。

【0005】 しかしながら、これらのスピネル型リチウムマンガン複合酸化物についての知見・性状が必ずしも充分ではなく、種々の製法によって可逆性の異なる材料を得ることが可能であることが判明した。また、 S o l i d State Ionic 69 (1994) P 59においては、 $L_i x M_n O_4$ に L_i 、 Mn 、 Zn イオンをドープした材料における容量と可逆性に関する検討がなされている。

【0006】 このように、種々のリチウムマンガン複合酸化物について、その組成および製造方法が検討されているが、現状では電池材料として最適なリチウムマンガン複合酸化物に関する知見は極めて少なく、均質で充放電特性に優れ、かつ工業的に多量に製造できる技術は確立されていないのが実状である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はかかる観点に鑑みてなされたもので、その課題は、従来のリチウムマンガン複合酸化物の製法では均質で充放電特性に優れた電池が得られ難いという問題を改善し、電池容量特性や充放電サイクル寿命特性に優れ、かつ実用に供する正極材の製造を可能とする非水電解液二次電池を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 上述した本発明の課題を解決するために以下の手段を講じた。すなわち、本発明の非水電解液二次電池の基本的な構成として、正極の活性物材料（正極材）として一般式 $L_i x M_n O_y$ ($L_i M_n O_4$ 、 $L_i_{1+z} M_n O_4$ 、 $L_i z M_n O_3$ などから選択される) で示されるリチウムマンガン複合酸化物を用いる非水電解液二次電池において、正極の活性物材料は、成形前の JIS 法タップ密度が 1.7 g / cm³ 以上および 2.1 g / cm³ 以下の範囲を有するとともに、成形後の合剤密度が 2.6 g / cm³ 以上および 3.05 g / cm³ 以下の範囲を有する材料であることを特徴とする

【0009】 また、正極の活性物材料は、 $L_i M_n O_4$ または $L_i z M_n O_3$ より選択されるとともに、粉末X線回折測定法における回折ピーク強度比が回折面 (311) 対 (400) において 1.10 ないし 1.20 の範囲を有し、かつ熱重量分析における熱重量変化温度が 800°C 以下を有する材料であることが望ましい。

【0010】 本発明における正極の活性物材料は、電極材料として要求される材料均質性、反応の均質性、高充填性、および材料生産性などの諸特性において、その全

てを満足するものである。これにより、本発明の非水電解液二次電池では、従来のリチウムマンガン複合酸化物の製法では得られなかつた電池容量特性の向上や充放電サイクル寿命特性に優れた非水電解液二次電池を実現できる。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0012】先ず、図1を参照して本発明の非水電解液二次電池の概略構成を説明する。図1は本発明の非水電解液二次電池のセル内部を示す概略断面図である。

【0013】図1における本発明の非水電解液二次電池は、センターピン1に、シート状を成して正極リード2aを備えた正極2と、同じくシート状を成して負極リード3aを備えた負極3とを、微多孔性ポリプロピレンフィルムのセパレータ4を介して巻き込んで渦巻き状の電極素子を形成し、その電極素子を電池缶5に絶縁板6を介して内挿した構造となっている。電極素子として巻取り後の負極リード3aは電池缶5の缶底に溶着される。正極リード2aは安全弁7に溶着され、ポリプロピレン製の絶縁ガスケット9を介してPTC(Positive Temperature Coefficient)8、トップカバー10を載置してトップカバー10を電池缶5にかしめ接合して構成される。

【0014】本発明の特徴事項として、正極2は、 Li_xMnO_y なる一般式で表されるリチウムマンガン複合酸化物である $LiMn_2O_4$ 、 $Li_{1+z}Mn_2O_4$ 、 Li_2MnO_3 などより選択される単独または混合物を使用する。これらの材料の備える要件は、タップ密度が1.7～2.1g/cm³の範囲にあり、成形した電極中における密度が2.6～3.05g/cm³の範囲を有することである。

【0015】正極材の他の要件として、粉末X線回折測定での回折ピーク強度比(311):(400)=1.10～1.20を有し、かつ熱重量変化温度が800℃以下を示す材料であれば何れも適応可能である。マンガン源は、例えば炭酸マンガンや硝酸マンガン、硫酸マンガン、酢酸マンガン等を直接または加熱/酸化したものの、電解二酸化マンガン、化学合成二酸化マンガン、 Mn_2O_3 および Mn_3O_4 等の何れもが適応可能である。

【0016】本発明の非水電解液二次電池の負極3としては、リチウム金属、リチウム合金、およびリチウムをドープ・脱ドープ可能な炭素や合金が使用可能である。

【0017】本発明の電解液としては、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸ブチレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸エチルメチル等の鎖状カーボネート、ジメトキシエタンやテトラヒドロフラン等のエーテル化合物、 γ ブチロラクトン等の環状エステル類、スルホラン類等の有機溶媒に $LiPF_6$ 、 LiB

F_4 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 等の電解質を溶解させた非水電解液が使用可能である。

【0018】次に、図1を参照しながら本発明の非水電解液二次電池の具体的な実施例および比較例につき、順次説明する。

【0019】実施例1

本発明の非水電解液二次電池における正極2を作成するにあたり、3酸化2マンガンと炭酸リチウムを $Mn:Li$ の原子比で2:1.03に計量し、乳鉢を用いて混合する。これをアルミナ製坩堝に入れて電気炉中の空気雰囲気下400℃で3時間熱処理して室温に戻す。これを再度乳鉢を用いて混合し、電気炉中の空気雰囲気下750℃で12時間熱処理する。室温冷却後、粉末X線測定法にて測定した結果、スピネル型リチウムマンガン酸化物 $LiMn_2O_4$ に一致するピークを示した。この $LiMn_2O_4$ のピーク強度比は回折面(311):(400)=1:1.13であった。また、JIS法タップ密度は1.85g/cm³であった。

【0020】こうして得られた $LiMn_2O_4$ を90重量%と導電材としてグラファイト6重量%、結着材としてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を4重量%混合し、溶剤Nメチル2ピロリドンを加えて合剤ペーストとする。この正極合剤ペーストを20μmのアルミニウム箔に両面均一に塗布・乾燥してロールプレス機を用いて加圧成形した後、所定の寸法に裁断し、端部に正極リード2aを溶着して正極2とする。この時の正極2の合剤密度は2.85g/cm³であった。

【0021】本発明に係わる負極3は、出発原料として石油ピッチを用い、これを酸素雰囲気中で1000℃の条件で焼成処理し、いわゆる酸素架橋した炭素材料を粉碎して粗粒状の炭素材料を得る。この粗粒状の炭素材料は平均粒径20μm、粉末X線回折法における結晶子のd(002)の面間隔が0.37であった。この炭素材料90重量%と結着剤PVdF10重量%とを混合し、溶剤としてNメチル2ピロリドンを加えて合剤ペーストとする。この負極合剤ペーストを厚さ10μmの銅箔に両面均一に塗布・乾燥し、ロールプレス機を用いて加圧成形した後、所定の寸法に裁断して端部に負極リード3a溶着して負極3とする。

【0022】これら正極2、負極3を、セパレータ4としてポリプロピレン製微多孔膜を介して正極2—セパレータ4—負極3—セパレータ4の順に積層して多数巻回し、外周をサーキットテープで固定する。こうして作成した電極素子を前述の電池缶5に挿入し、正極リード2aはアルミニウム製の安全弁7に溶着し、負極リード3aは缶底に溶着する。

【0023】この電池缶5内に、電解液として、炭酸プロピレンと炭酸ジメチルの1対1の混合溶媒に $LiPF_6$ を1モル/L溶解させた液を注入する。以下、前述と全く同様にして直径18mm、高さ65mmの円筒状電

池を作成した。

【0024】実施例2

本発明の非水電解液二次電池の実施例2として、実施例1と同じ正極材料および負極材料を用い、正極のロールプレス後の合剤密度のみを 3.0 g/cm^3 に変更して同一条件の円筒状電池を作成した。

【0025】実施例3

本発明の非水電解液二次電池の実施例3として、3酸化2マンガンと炭酸リチウムをMn : Liの原子比で2 : 1.04に計量し、乳鉢を用いて混合する。これをアルミナ製坩堝に入れて電気炉の空気雰囲気下400℃の条件で3時間熱処理して室温に戻す。これを再度乳鉢で混合し、坩堝に入れて電気炉中の空気雰囲気下750℃で12時間熱処理する。室温冷却後、粉末X線測定法にて測定した結果、スピネル型LiMn₂O₄に一致するピークを示した。このLiMn₂O₄のピーク強度比は回折面(311) : (400) = 1 : 1.13であった。また、JIS法タップ密度は 1.90 g/cm^3 であった。

【0026】この正極材料を用いて実施例1と同様の方法で正極2を作成する。この時の合剤密度は 2.60 g/cm^3 とし、負極3は実施例1と同じものを用いた。以下、実施例1と同様にして同一形状の円筒状電池を作成した。

【0027】実施例4

本発明の非水電解液二次電池の実施例4として、実施例3と同じ正極材料および負極材料を用い、正極のロールプレス後の合剤密度のみを 2.80 g/cm^3 として同一条件の円筒状電池を作成した。

【0028】実施例5

本発明の非水電解液二次電池の実施例5として、実施例3と同じ正極材料および負極材料を用い、正極のロールプレス後の合剤密度のみを 3.05 g/cm^3 として同一条件の円筒状電池を作成した。

【0029】比較例1

実施例1で作成した電池との性能比較のため、正極のロールプレス後の合剤密度のみを 2.50 g/cm^3 とし、正極材料および負極材料などは実施例1と全く同様にして、直径18mm、高さ6.5mmの円筒状電池を作成した。

【0030】比較例2

本発明の非水電解液二次電池の比較例2として、前述の実施例3と同様の正極材料および負極材料を用い、正極のロールプレス後の合剤密度のみを 3.10 g/cm^3 として同一条件の円筒状電池を試作作成した。なお、電極の密度を 3.10 g/cm^3 以上に上げることは出来なかった。

【0031】比較例3

本発明の非水電解液二次電池の比較例3として、炭酸マングン(MnCO₃)と炭酸リチウムを原子比でMn : Li = 2 : 1.04に計量し、実施例1と同様の方法で混合・熱処理を行う。このようにして得られた材料は粉末X線測定法にて測定した結果、スピネル型LiMn₂O₄に一致するものであった。この時の熱重量変化温度は770℃を示した。このようにして得られたLiMn₂O₄のピーク強度比は回折面(311) : (400) = 1 : 1.05であり、JIS法タップ密度は 1.55 g/cm^3 であった。実施例1と同じ方法にて作成した正極の合剤密度は 2.45 g/cm^3 であった。以下、実施例1と同様の負極材料を用いて同一条件の円筒状電池を試作した。

【0032】これら実施例1～5および比較例1～3について、以下の条件にて充放電特性を測定するとともに、グラフ化して各々特性値を求めた。すなわち、充電電流0.4Aおよび上限電圧4.2Vの設定にて7時間充電後、0.5Aの電流にて終止電圧2.5Vまで放電させる。その後、充電電流1A、上限電圧4.2V、放電電流0.5Aにて終止電圧2.5Vまで放電させる繰り返し試験(いわゆるサイクル試験)を10回行った。この時の1サンプルを用いて上記サイクル試験を継続して行うとともに、その放電容量変化を確認した。残りサンプルにて放電電流のみを変化させながら容量確認をする試験(いわゆる負荷特性試験)を行った。

【0033】上記試験結果について、図2ないし図4を参照して説明する。図2は本発明の非水電解液二次電池における電池容量特性試験の結果を示すグラフであり、図3は本発明の非水電解液二次電池における負荷特性試験の結果を示すグラフであり、図4は本発明の非水電解液二次電池における充放電サイクル特性試験の結果を示すグラフである。

【0034】図2および図3の試験結果に示される如く、電極材料の充填密度とロールプレス後の電極の合剤密度には適正範囲があり、電池容量特性や充放電サイクル寿命の向上および大電流における負荷特性を共に満足するには、電池の作成条件が重要な要素であることが判る。すなわち、図2に示すように、ロールプレス後の合剤密度を高めた実施例4および実施例5においては放電容量が増加するとともに、図3に示すように、大電流における負荷特性にも優れていることが判る。

【0035】電極の合剤密度を高め過ぎると、図4に示されるように、充放電サイクル寿命性能の低下が顕著となる。また、充放電サイクル寿命性能の低下は急速に加速されることから、容量向上の効果を相殺してしまう虞れがあることが確認された。

【0036】以上の試験結果から次のようなことが知見される。第1には、電極材料の充填性と電極の合剤密度とは密接な関係があり、材料粒子に空隙を有し、電極としても活性物と導電材の他に液の満たされる空間を有していることが要件として重要である。すなわち、電極合剤密度が $2.6\sim3.05\text{ g/cm}^3$ を有する正極のロ

7
ールプレス後の成形電極であることが優れた充放電性能を示すものである。

【0037】第2には、正極のロールプレス後の合剤密度は2.5 g/cm³以下になると電池容量が低下して充分な性能が得られない。この理由としては、活性物と導電材の接触が少なくなるためと考えられる。

【0038】第3には、従来からのタップ密度が2.1 g/cm³超を示す電解二酸化マンガンとリチウム化合物から合成した粉末材料LiMn₂O₄では、充放電性能を満足することはできない。従って、本発明に示される材料および電極の作成方法により得られる電極材料を用いることで充放電サイクル特性およびエネルギー密度を満足する電池となり得る。

【0039】第4には、本発明のマンガン系電極材料を用いた電極作成方法により、他のコバルトやニッケル材料のリチウムイオン二次電池に比較して不利となっていた電池容量や電流負荷依存性を大きく改良することができる。しかも充放電サイクル寿命においても略同一性能を確保することができる。すなわち、電極合剤密度を2.6～3.05 g/cm³の範囲に調整することにより、電極内部での空隙（液の充填空間）を確保することができ、高容量の電池を製造できる。

【0040】第5には、高密度に充填した電極材料として、粉末X線解析測定における回折ピーク強度比が回折面（311）：（400）=1.10～1.20を有する材料が適当であり、かつ熱重量変化温度が800℃以下を有することが長期のサイクルで安定に使用できる重要なポイントである。これ以外の正極材料では、基本的な寿命サイクル性能が伴わず、電池の性能が得られない結果となってしまう虞れがある。

【0041】このように、電極材料としては、正極合剤を製造する際およびロールプレス後の何れの状態においても合剤密度が重要となっており、本発明に示される範囲を有する材料を用いることが極めて有利であることが確認される。従って、本発明に示されるような実電池に即した電極製造方法を用いることにより、優れた性能の電池を製造することができる。

【0042】以上本発明の好適な実施の形態例につき詳細な説明を加えたが、本発明はこの実施の形態例以外にも各種実施態様が可能である。例えば、実施の形態例として円筒型非水電解液二次電池を用いて説明したが、角型、偏平型電池にも本発明を適用することができる。また、非水電解液二次電池に限らずこれに属するリチウムイオン二次電池に適用しても同様の効果が得られるることは論を待たない。

【0043】

10 【発明の効果】本発明の非水電解液二次電池によれば、正極材として、成形前のタップ密度が1.7～2.1 g/cm³の範囲を有するとともに、成形後の合剤密度が2.6～3.05 g/cm³の範囲を有する正極材を選定して用いるものとなれる。これにより、本発明の正極材は、電極材として要求される材料均質性、反応の均質性、高充填性などの諸特性を全て満足し、従来のリチウムマンガン複合酸化物の製法では得られなかった電池容量特性の向上や充放電サイクル寿命特性に優れた非水電解液二次電池を実現できる。また、本発明に示される範囲の正極材によれば、実電池に即した電極製法を用いることができることから、優れた性能の二次電池を安価に供給することができるようになり、その工業的価値が極めて大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の非水電解液二次電池のセル内部を示す概略断面図である。

【図2】 本発明の非水電解液二次電池における電池容量特性試験の結果を示すグラフである。

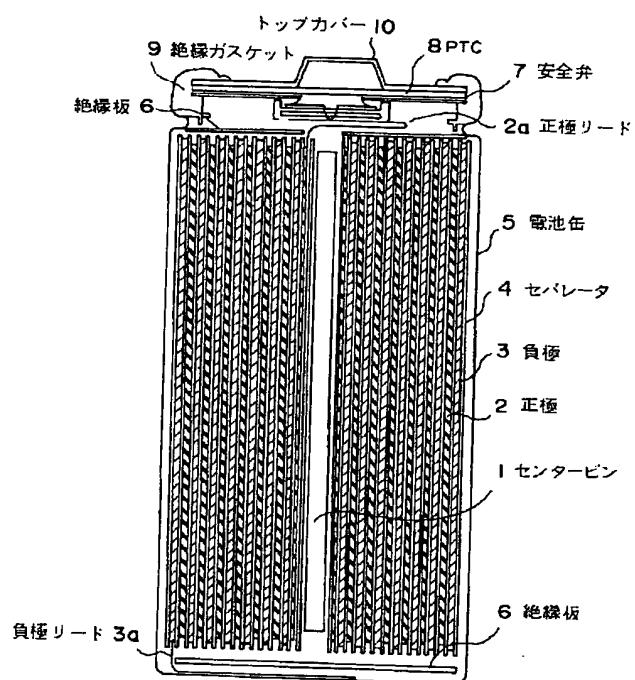
20 30 【図3】 本発明の非水電解液二次電池における負荷特性試験の結果を示すグラフである。

【図4】 本発明の非水電解液二次電池における充放電サイクル特性試験の結果を示すグラフである。

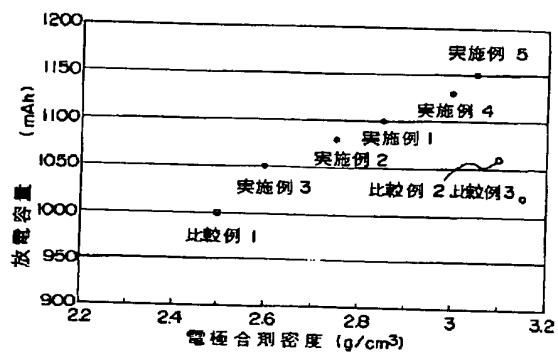
【符号の説明】

1…センターピン、2…正極、3…負極、4…セパレータ、5…電池缶、6…絶縁板、7…安全弁、8…PTC、9…絶縁ガスケット、10…トップカバー

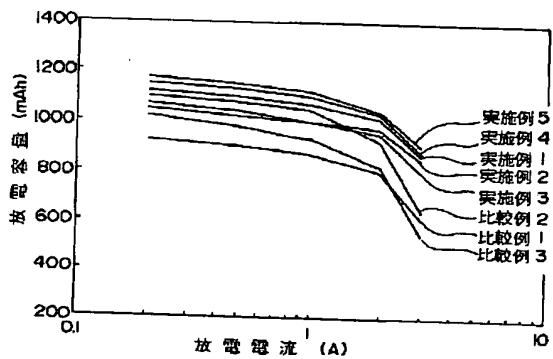
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

